

09/58 2432

PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 KFE0055WOJ	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 98/05848	国際出願日 (日.月.年) 24. 12. 98	優先日 (日.月.年) 26. 12. 97
出願人 (氏名又は名称) 呉羽化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01B1/12, H01M10/40, C08L27/16

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> H01B1/12, H01M10/40, C08L27/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 09-289023, A (呉羽化学工業株式会社)、4. 1 1月. 1997 (04. 11. 97)、特許請求の範囲、第17・ 30段落、(ファミリーなし)	1, 9 2-8
A	J P, 09-306462, A (旭化成工業株式会社)、28. 1 1月. 1997 (28. 11. 97)、特許請求の範囲、第14段 落、(ファミリーなし)	1-9
A	J P, 06-318454, A (松下電器産業株式会社)、15. 11月. 1994 (15. 11. 94)、特許請求の範囲、第2・ 6・7段落、(ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 99

国際調査報告の発送日

13.04.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 財太



5 L

9459

電話番号 03-3581-1101 内線 3564

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-296815, A (ソニー株式会社)、10. 11 月. 1995 (10. 11. 95)、特許請求の範囲、第19・2 7・33-35段落、(ファミリーなし)	1-9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REC'D 07 APR 2000

特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 KFE0055WOJ	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P98/05848	国際出願日 (日.月.年) 24. 12. 98	優先日 (日.月.年) 26. 12. 97
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> H01B1/12, H01M10/40, C08L27/16		
出願人 (氏名又は名称) 呉羽化学工業株式会社		

<p>1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。</p> <p>2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。</p> <p><input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>                    </u> ページである。</p>
<p>3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎</p> <p>II <input type="checkbox"/> 優先権</p> <p>III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成</p> <p>IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明</p> <p>VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献</p> <p>VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見</p>

国際予備審査の請求書を受理した日 25. 06. 99	国際予備審査報告を作成した日 21. 03. 00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  小川 進	4 X 8 4 1 4
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 ~ 9	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 ~ 9	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 ~ 9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告で引用した文献 (JP, 09-289023, A (呉羽化学工業株式会社) 4. 11月. 1997 (04. 11. 97) (ファミリーなし)、JP, 09-306462, A (旭化成工業株式会社) 28. 11月. 1997 (28. 11. 97) (ファミリーなし)、JP, 06-318454, A (松下電器産業株式会社) 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) (ファミリーなし)、及び、JP, 07-296815, A (ソニー株式会社) 10. 11月. 1995 (10. 11. 95) (ファミリーなし)) では、請求の範囲1~9の新規性、進歩性は否定し得ない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference KFE0055WOJ	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/05848	International filing date ( <i>day month year</i> ) 24 December 1998 (24.12.98)	Priority date ( <i>day month year</i> ) 26 December 1997 (26.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01B 1/12, H01M 10/40, C08L 27/16		
Applicant KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 25 June 1999 (25.06.99)	Date of completion of this report 21 March 2000 (21.03.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

international application No.

PCT/JP98/05848

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 98/05848

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The documents cited in the international search report (JP, 09-289023, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), November 4, 1997 (04.11.97), (Family: none); JP, 06-318454, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), November 15, 1994 (15.11.94), (Family: none); and JP, 07-296815, A (Sony Corp.), November 10, 1995 (10.11.95), (Family: none)) do not deprive Claims 1 to 9 of novelty or of an inventive step.

**THIS PAGE BLANK**

# 特許協力条約

東晃

1999. 13. 1

受領

発信人 日本国特許庁（受理官庁）

出願人代理人

猿渡 章雄

殿

あて名

〒105

東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所内

P C T

## 国際出願番号及び 国際出願日の通知書

（法施行規則第22条、第23条）  
〔PCT規則20.5(c)〕

PCT/JP98/05848

RO105

発送日（日、月、年）

12. 01. 99

出願人又は代理人

の書類記号

KFE0055WOJ

重 要 な 通 知

国際出願番号

PCT/JP98/05848

国際出願日（日、月、年）

24. 12. 98

優先日（日、月、年）

26. 12. 97

出願人（氏名又は名称）

呉羽化学工業株式会社

1. この国際出願は、上記の国際出願番号及び国際出願日が付与されたことを通知する。

記録原本は、12日01月99年に国際事務局に送付した。

### 注 意

- 国際出願番号は、特許協力条約を表示する「PCT」の文字、斜線、受理官庁を表示する2文字コード（日本の場合JP）、西暦年の最後から2桁の数字、斜線、及び5桁の数字からなっています。
- 国際出願日は、「特許協力条約に基づく国際出願に関する法律」第4条第1項の要件を満たした国際出願に付与されます。
- あて名等を変更したときは、速やかにあて名の変更届等を提出して下さい。
- 電子計算機による漢字処理のため、漢字の一部を当用漢字、又は、仮名に置き換えて表現してある場合もありますので御了承下さい。
- この通知に記載された出願人のあて名、氏名（名称）に誤りがあるときは申出により訂正します。
- 国際事務局は、受理官庁から記録原本を受領した場合には、出願人にその旨を速やかに通知（様式PCT/IB/301）する。記録原本を優先日から14箇月が満了しても受領していないときは、国際事務局は出願人にその旨を通知する。〔PCT規則22.1(c)〕

名称及びあて名

日本国特許庁（RO/JP）

郵便番号 100 TEL03-3592-1308

日本国東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

様式PCT/RO/105（1992年7月）

権限のある職員

特 許 庁 長 官

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# 特許協力条約に基づく国際出願

## 願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

受理官庁記入欄	
国際出願番号	
国際出願日	2012.12.98 大塚印
(受付印)	
出願人又は代理人の書類記号 (希望する場合、最大12字)	KFE0055WOJ

第 I 欄 発明の名称	
ポリマー電解質及びそれを用いた非水系電池	
第 II 欄 出願人	
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)	<input type="checkbox"/> この欄に記載した者は、 発明者でもある。 電話番号:  ファクシミリ番号:  加入電話番号:
呉羽化学工業株式会社  KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA  〒103-8552 日本国東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号  1-9-11, Nihonbashi Horidome-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552 JAPAN	
国籍 (国名): 日本国 JAPAN	住所 (国名): 日本国 JAPAN
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: <input type="checkbox"/> すべての指定国 <input checked="" type="checkbox"/> 米国を除くすべての指定国 <input type="checkbox"/> 米国のみ <input type="checkbox"/> 追記欄に記載した指定国	
第 III 欄 その他の出願人又は発明者	
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)	この欄に記載した者は 次に該当する:  <input type="checkbox"/> 出願人のみである。  <input checked="" type="checkbox"/> 出願人及び発明者である。  <input type="checkbox"/> 発明者のみである。 (ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)
葛 尾 巧 KATSURAO Takumi  〒974-8232 日本国福島県いわき市錦町原田154-1-B3-5  154-1-B3-5, Harada, Nishikimachi, Iwaki-shi, Fukushima-ken 974-8232 JAPAN	
国籍 (国名): 日本国 JAPAN	住所 (国名): 日本国 JAPAN
この欄に記載した者は、次の 指定国についての出願人である: <input type="checkbox"/> すべての指定国 <input type="checkbox"/> 米国を除くすべての指定国 <input checked="" type="checkbox"/> 米国のみ <input type="checkbox"/> 追記欄に記載した指定国	
<input checked="" type="checkbox"/> その他の出願人又は発明者が続票に記載されている。	
第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名	
次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する: <input checked="" type="checkbox"/> 代理人 <input type="checkbox"/> 共通の代表者	
氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)	電話番号:
7775 井理士 猿 渡 章 雄 ENDO Yukio  〒105-0001 日本国東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所  TOKO INTERNATIONAL PATENT OFFICE Hasegawa Bldg. 4F 7-7, Toranomon 3-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001 JAPAN	03-3434-5857
	ファクシミリ番号:
	03-3433-2978
	加入電話番号:
<input type="checkbox"/> 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す	

**THIS PAGE BLANK (SP)**

## 第Ⅲ欄の続き その他の出願人又は発明者

この続票を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

堀 江 勝 雄 HORIE Katsuo

〒974-0144 日本国福島県いわき市勿来町大高高松57

57, Takamatsu, Oodaka, Nakosomachi, Iwaki-shi,  
Fukushima-ken 974-0144 JAPANこの欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにし印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

市 川 幸 男 ICHIKAWA Yukio

〒974-8211 日本国福島県いわき市金山町月見台131-7

131-7, Tsukimidai, Kaneyamamachi, Iwaki-shi,  
Fukushima-ken 974-8211 JAPANこの欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにし印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

永 井 愛 作 NAGAI Aisaku

〒974-8261 日本国福島県いわき市植田町本町2-2-12

2-2-12, Honcho, Uedamachi, Iwaki-shi,  
Fukushima-ken 974-8261 JAPANこの欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにし印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する:☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにし印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

住所(国名):

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の続票に記載されている。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 第V欄、国の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う (該当する□にレ印を付すこと； 少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

## 広域特許

- ☐ **AP ARIPO特許** : GH ガーナ Ghana, KE ケニア Kenya, LS レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, SD スーダン Sudan, SZ スワジランド Swaziland, UG ウガンダ Uganda, ZW ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **EA ユーラシア特許** : AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギスタン Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakstan, MD モルドヴァ Republic of Moldova, RU ロシア連邦 Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☒ **EP ヨーロッパ特許** : AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- ☐ **OA OAPI特許** : BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベニン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI 象牙海岸 Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, ML マリ Mali, MR モーリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャード Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構と特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

## 国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- |                                                                                        |                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> アルバニア Albania                                       | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> マダガスカル Madagascar                                        |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> アルメニア Armenia                                       | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> マケドニア旧ユーゴスラヴィア The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> オーストリア Austria                                      | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> モンゴル Mongolia                                            |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> オーストラリア Australia                                   | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> マラウイ Malawi                                              |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> アゼルバイジャン Azerbaijan                                 | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> メキシコ Mexico                                              |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina                 | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> ノールウェー Norway                                            |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> バルバドス Barbados                                      | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> ニュー・ジーランド New Zealand                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> ブルガリア Bulgaria                                      | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> ポーランド Poland                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> ブラジル Brazil                                         | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> ポルトガル Portugal                                           |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> ベラルーシ Belarus                                       | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> ルーマニア Romania                                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> カナダ Canada                               | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> ロシア連邦 Russian Federation                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> スーダン Sudan                                               |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> 中国 China                                            | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> スウェーデン Sweden                                            |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> キューバ Cuba                                           | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> シンガポール Singapore                                         |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> チェッコ Czech Republic                                 | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> スロヴェニア Slovenia                                          |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> ドイツ Germany                                         | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> スロヴァキア Slovakia                                          |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> デンマーク Denmark                                       | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> シエラレオネ Sierra Leone                                      |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> エストニア Estonia                                       | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> タジキスタン Tajikistan                                        |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> スペイン Spain                                          | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> トルクメニスタン Turkmenistan                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> フィンランド Finland                                      | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> トルコ Turkey                                               |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> 英国 United Kingdom                                   | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago                           |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> グルジア Georgia                                        | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> ウクライナ Ukraine                                            |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> ガーナ Ghana                                           | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> ウガンダ Uganda                                              |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> ハンガリー Hungary                                       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> 米国 United States of America                   |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> イスラエル Israel                                        | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> ウズベキスタン Uzbekistan                                       |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> アイスランド Iceland                                      | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> ヴィエトナム Viet Nam                                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> 日本 Japan                                 | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> ユーゴスラヴィア Yugoslavia                                      |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> ケニア Kenya                                           | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> ジンバブエ Zimbabwe                                           |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> キルギスタン Kyrgyzstan                                   |                                                                                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> 韓国 Republic of Korea                     |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> カザフスタン Kazakstan                                    |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> セントルシア Saint Lucia                                  |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> スリ・ランカ Sri Lanka                                    |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LR</b> リベリア Liberia                                        |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LS</b> レソト Lesotho                                         |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LT</b> リトアニア Lithuania                                     |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LU</b> ルクセンブルグ Luxembourg                                  |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>LV</b> ラトヴィア Latvia                                        |                                                                                             |
| <input type="checkbox"/> <b>MD</b> モルドヴァ Republic of Moldova                           |                                                                                             |

以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定 (国内特許のために) するためのものである

- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐
- ☐

出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる全ての国の指定を行う。

ただし、  
出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。 (指定の確認は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15月以内に受理官庁へ提出されなければならない。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅵ欄 優先権主張

他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている

下記の先の出願に基づき優先権を主張する

国名 (その国において又はその国について先の出願がされた)	先の出願の出願日 (日、月、年)	先の出願の出願番号	先の出願を受理した官庁名 (広域出願又は国際出願の場合のみ記入)
(1) 日本国 Japan	26.12.97	平成9年特許願 第366969号	
(2)			
(3)			

先の出願の認証原本が、本件国際出願の受理官庁（日本国特許庁）で発行される場合であって、優先権書類送付請求書を本件国際出願に添付するときは、次の□にレ印を付すこと。

☒ 上記（ ）の番号の先の出願のうち、次の（ ）の番号のものについては、出願書類の認証原本を  
作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。 (1)

## 第Ⅶ欄 国際調査機関

国際調査機関（ISA）の選択

ISA / JP

先の出願 上記国際調査機関による別の調査（国際・国際型又はその他）が既に実施又は請求されており、可能な限り当該調査の結果を今回の国際調査の基礎とすることを請求する場合に記入する。先の調査に関連する出願（若しくはその翻訳）又は関連する調査請求を表示することにより、当該先の調査又は請求を特定する。：

国名（又は広域官庁）

出願日（日、月、年）

出願番号

## 第Ⅷ欄 照合欄

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

- |          |      |
|----------|------|
| 1. 願書    | 4 枚  |
| 2. 明細書   | 22 枚 |
| 3. 請求の範囲 | 2 枚  |
| 4. 要約書   | 1 枚  |
| 5. 図面    | 1 枚  |
| 合計       | 30 枚 |

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

- |                                                           |                                                                          |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状      | 5. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙                           |
| 2. <input type="checkbox"/> 包括委任状の写し                      | <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面              |
| 3. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書                  | <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面                 |
| 4. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第Ⅵ欄の<br>（ ）の番号を記載する）： | 6. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物に関する書面                                |
|                                                           | 7. <input type="checkbox"/> スクレオチド及び／又はアミノ酸配列リスト<br>（フレキシブルディスク）         |
|                                                           | 8. <input checked="" type="checkbox"/> その他（例えば、優先権書類送付請求書と具体的に<br>記載する）： |

優先権書類送付請求書

要約書とともに公表する図として 第 1 図 を提示する（図面がある場合）

## 第Ⅸ欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

猿 渡 章 雄



## 受理官庁記入欄

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日	2. 図面 <input type="checkbox"/> 受理された <input type="checkbox"/> 不足図面がある
3. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であって その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
5. 出願人により特定された 国際調査機関 ISA / JP	
6. <input type="checkbox"/> 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に 調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

記録原本の受理の日

様式 PCT/RO/101 (最終用紙) (1994年1月、再版1997年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 明 細 書

## ポリマー電解質及びそれを用いた非水系電池

## 5        [技術分野]

本発明は、非水系電池、特にリチウムイオン電池、を形成するに適したポリマー電解質及び該電解質を含む非水系電池に関する。

## [背景技術]

近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型軽量化されてきている。この電子機器の小型軽量化と相まって、その電源となる電池の小型軽量化の要望も非常に大きくなってきている。少ない容積及び重量でより大きなエネルギーを得ることが出来る電池として、リチウムを用いた非水系二次電池が、主として携帯電話やパーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダーなどの家庭で用いられる小型電子機器の電源として用いられてきた。このリチウム非水系二次電池の0.5mm程度の超薄型化などの形状自由度を高めることを目的に、ポリマー電解質電池の開発が活発に行われている。

電解液を含まないポリマー電解質は、イオン伝導率が低く電池の放電容量が小さくなるなど電池への応用に要求される特性を満たしがたい。これに対し、電解液を含んだポリマーゲル電解質は、イオン伝導率が高いことから注目されている。このようなポリマー電解質として、米国特許5296318号明細書に、8重量%以上25重量%以下の6フッ化プロピレンを共重合したフッ化ビニリデン系共重合体を用いたポリマー電解質が報告されている。また、前記共重合体により多くの電解液を含浸する技術として、米国特許5456000号明細書に、前記共重合体と可塑剤を混合後、可塑剤を抽出し、非水系電解液を含浸する技術が開

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

示されている。この技術によれば、非水系電解液を多く含浸することが可能であるが、非水系電解液を多く含浸した場合、ポリマー電解質の強度が低下し、超薄型化などの形状自由度が失われる問題点があった。また、この技術では、可塑剤抽出工程が必須であり、生産性に劣る問題がある。さらに、可塑剤を完全に抽出することは困難であり、ポリマー電解質中に残存した可塑剤が、それを用いて作製した電池の性能に悪影響を与えるという問題もあった。

形状自由度の高いポリマー電解質電池を得るためには、イオン伝導率を高めるために多くの電解液を含有することが出来、かつ強度の強いポリマーゲル電解質が必須である。しかしながら、ゲルの強度は多くの電解液を含有すると低下し、ゲル強度と電解液の含有量を両立することが出来ず、形状自由度の高いポリマー電解質電池を得るための適したポリマーゲル電解質は知られていなかった。

ゲルの強度を高めるためには、弾性率を高めることが重要と考えられる。ゲルの弾性率の支配因子に関しては、ポリマー濃度を高くすると高弾性率化すること（この場合、ポリマー電解質中の非水系電解液量が減るので実用的でない）以外は不明な点が多く、Rochas C. et al Carbohydrate Polymers 12, 255-266 (1990) では  $\kappa$ . carrageenans ゲルで、ポリマーの分子量を高めても弾性率が変わらない事が報告されている。このように、ゲル強度を上げる一般的指導原理としては、ポリマー濃度を高くすること以外知られていないのが実情である。したがって、実用的な、非水系電解液を多く含浸することができ、かつ強度が優れたポリマー電解質は知られていなかった。

更に多量の非水系電解液を含浸した場合には、これを安定に保持して、ポリマー電解質外に漏出することを防止する必要がある。もし非水系電

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



解液を安定に保持できずに漏液が多量に起るとすれば、周辺機器の損傷並びに電気的特性の悪化が避けられないからである。

〔発明の開示〕

5 本発明は、非水系電解液を多く含浸して安定に保持することができ、かつ強度が優れたポリマー電解質を提供し、更にこれを用いて形状自由度が大きな非水系電池を提供することを目的とする。

10 本発明者らの研究によれば、上述の目的達成のためには、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が $1.5 \text{ dl/g}$ 以上 $10 \text{ dl/g}$ 以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質を用いることが極めて好ましいことが見出された。ここでいう固有粘度とは、ポリマーの分子量の目安として用いるものであり、ポリマー樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解さ

15 せた溶液の30℃における対数粘度をいう。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、本発明のポリマー電解質を用いる非水系電池の基本的積層構造を示す厚さ方向断面図である。

〔発明の実施の形態〕

20 本発明のポリマー電解質は、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が $1.5 \text{ dl/g}$ 以上 $10 \text{ dl/g}$ 以下、より好ましくは $1.7 \sim 7 \text{ dl/g}$ のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液からなる。

25 リチウム非水系二次電池中で電解液を含有し、かつ電気化学的にも安定に存在するポリマーマトリックスとしては、例えばフッ化ビニリデン・

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6 フッ化プロピレン系ないしはフッ化ビニリデン・3 フッ化塩化エチレン系の共重合体が好適に用いられる。フッ化ビニリデン以外の単量体量が3重量%未満であると、電解液の含有量を高くすることが出来ず、フッ化ビニリデン単量体量が80重量%未満では、多くの電解液を保持させた場合ポリマー電解質の液保持性が悪くなり、電解液がしみ出す現象が発現するために、フッ化ビニリデン単量体量は80重量%以上97重量%以下である必要がある。また80～97重量%のフッ化ビニリデンに加えて、6 フッ化プロピレンと、3 フッ化塩化エチレンとを合計量で3～20重量%含む三元共重合体も、好ましく用いられる。

10        フッ化ビニリデン系共重合体は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの方法により製造可能であり、特に重合方法に制限はないが、ポリマー電解質の特性改善などを目的に、共重合単量体の添加方法、重合温度などを調節することが出来る。共重合単量体の添加方法としては、例えば、フッ化ビニリデンと6 フッ化プロピレンの共重合において、フッ化ビニリデンと6 フッ化プロピレンを一括で重合した方が、フッ化ビニリデンに6 フッ化プロピレンを分割チャージあるいは連続チャージするよりも、高強度、高保液性のポリマー電解質を与えるポリマーを得ることが出来、有利である。重合温度としては、比較的高い方が高保液性のポリマー電解質を与えるポリマーを得ることが出来、有利である。一般に25℃以上の温度が好適であり、例えば懸濁重合の場合、初期には25℃～50℃の温度が好適であるが後期には80℃程度まで昇温することも好ましい。また乳化重合の場合、初期から150°程度で昇温することも可能である。

20        このような比較的高重合温度で得られた高保液性のフッ化ビニリデン系共重合体は、連続するフッ化ビニリデン重合ユニットからなるフッ化ビニリデン部分における異常ないし異種結合（頭－頭または尾－尾結合）

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

の増加より特徴付けられ、NMRにより確認される。このような異種結  
合量はフッ化ビニリデン部分の3%以上含まれることが好ましい。

5       なお、米国特許第5296318号明細書においては、8～25重量  
%の6フッ化プロピレンを含み比較的フッ化ビニリデン単量体含量を低  
下させたフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液含  
10       浸量を高くする技術が開示されているが、本発明においては、例えば93  
重量%とより高いフッ化ビニリデン含量においても、高い非水系電解液  
含浸量が得られ、且つ非水系電解液保持特性が顕著に改善されている（後  
述の実施例1、4等参照）。この効果は、理由は定かではないが、共重  
10       合体の固有粘度を1.5dl/g以上と大きくした、すなわち、分子量  
を高くしたことによる効果と解される（後述の実施例、比較例参照）。

      また、ポリマーの固有粘度が1.5dl/g未満であると、電池とし  
て使用可能な高電解液含量領域では、ポリマー電解質の強度が弱く、薄  
型電池にして折り曲げた場合に正極と負極が短絡する現象が発現し、力  
15       学強度的観点からも使用しがたいものである。ポリマーの固有粘度が高  
い方が強度の強いポリマー電解質が得られる傾向にあるが、ある程度以  
上の固有粘度で強度は飽和傾向にあり、また固有粘度が10dl/gを  
越えると揮発性溶媒に対して濃厚溶液にできないという、ポリマー電解  
20       質作製上の生産性の問題が生じる。

20       すなわち、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下  
含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種か  
らなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.  
5dl/g以上10dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体はゲル  
膜の作製が容易な上、例えばポリマーの300重量%以上という多量の  
25       電解液を保持したゲル状態（ゲル中の電解液量75重量%）でも、液保  
持性が良くかつ強い膜強度を示すので、ポリマー電解質を有する非水系

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

電池に好適に用いることができる。本発明のポリマー電解質は通常50重量%から85重量%の多量の電解液を保持した状態で使用可能なものである。

5       ポリマー電解質中のリチウムイオン導電率は、電解液量が増えるほど高くなる傾向があり、例えば前記米国特許5296318号明細書中の記載を例に挙げれば、ゲル中の電解液量が20重量%から70重量%、  
10       実質的には40重量%から60重量%の範囲においては $10^{-5} \text{ S/cm}$ から $10^{-3} \text{ S/cm}$ を示すことが明らかにされている。したがって電解液量がポリマー電解質中の50重量%から85重量%というより高い電解液  
15       含浸量が得られる本発明のポリマー電解質のゲルは、実電池材料として十分に機能するイオン導電率が保証される。特に本発明では実施例に示すように75重量%もの電解液量を安定に保持した上に、十分なゲル強度を実現できるという利点がある。

15       フッ化ビニリデン単量体と共重合可能な単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、等の炭化水素系単量体、フッ化ビニル、3フッ化エチレン、3フッ化塩化エチレン、4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル、等の含フッ素単量体、マレイン酸モノメチル、シトラコン酸モノメチル、等のカルボキシル基含有単量体、またはアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、  
20       等のエポキシ基含有ビニル単量体、が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。但し、上述したように、中でも6フッ化プロピレンや3フッ化塩化エチレンを含むフッ化ビニリデン系共重合体が好ましく用いられる。

25       上記フッ化ビニリデン系共重合体マトリックスとともに本発明のゲル状ポリマー電解質を形成する非水系電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を、非水系溶媒（有機溶媒）100重量部に対し、5～30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



重量部の割合で溶解させたものを用いることができる。

ここで電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、等がある。また、  
 5 電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、及びこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるもの  
 10 ではない。

本発明のポリマー電解質は、上記フッ化ビニリデン系共重合体樹脂（あるいは他の樹脂との混合物）と、非水電解液とから、例えば以下のようにして形成される。まず、前記のように電解質を有機溶媒に溶解して非水電解液を形成する。次にフッ化ビニリデン系樹脂を、揮発性の有機溶媒に溶解した溶液を調製し、別記非水電解液と混合する。更に前記揮発性の有機溶媒を揮発させる工程を経てフィルム状のポリマー電解質を得る。このとき用いる揮発性の有機溶媒としては、比較的低い温度で高い蒸気圧を有し、揮発しやすく且つフッ化ビニリデン系共重合体をよく溶解するものが好ましい。テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、  
 15 アセトン、メチルエチルケトン、1, 3-ジオキソラン、シクロヘキサノン、等が用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。  
 20

また、電解質を溶解する有機溶媒としてよく用いられるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどはそれ自身  
 25 自身がフッ化ビニリデン系共重合体の溶媒として用いることが可能であるので、揮発性の有機溶媒を用いることなくポリマー電解質を構成するこ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

とが可能である。この場合は、予めフッ化ビニリデン系共重合体を有機溶媒で溶解した溶液の中に電解質を加えて更に溶解することも可能であるし、フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を同時に有機溶媒で溶解することも可能である。フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を溶解させた溶液を室温に冷やしてゲル化させフィルム状のポリマー電解質からなる膜構造物を得る。

本発明のポリマー電解質を使用した非水系電池の基本構造は、第1図に断面図を示すように、一般的にはシート状に形成されたポリマー電解質1を一对の正極2（2a：集電基体、2b：正極合剤層）および負極3（3a：集電基体、3b：負極合剤層）間に挟持された形態で配置することにより得られる。

リチウムイオン電池としての構成を例にとった場合、シート状ポリマー電解質1は、厚さ2～1000 $\mu$ m、特に10～200 $\mu$ m程度であることが好ましく、フッ化ビニリデン系共重合体100重量部に対して、10～1000重量部、特に100～500重量部の割合で非水電解液を含浸させたものが好ましく用いられる。

更に耐熱性を向上するために上記ポリマー電解質を架橋することが可能である。化学的に架橋する手段としては、フッ化ビニリデン系と他の単量体を共重合して得られたフッ素ゴムの加硫法が好適に用いられる。即ち、より具体的にはポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤と、ラジカル発生剤を添加して行うことが可能である。

ポリアミン類としては、ジブチルアミン、ピペリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N，N'－ジシンナミリデン－1，6－ヘキサジアミン、4，4'－ビス（アミノシクロヘキシル）メタカルバメート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ポリオール類としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 多官能架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチルグリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、2-ヒドロキシ1, 3-ジメタクリロキシプロパン、ビスフェノール系ジメタクリレート、ビスフェノール系ジアクリレート、環状脂肪族ジアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリルホルマール、トリアクリルイソシアヌネート、トリアリルシアヌネート、脂肪族トリアクリレート、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、脂肪族テトラアクリレート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。
- 10
- 15

- ラジカル発生剤としては、各種の有機過酸化物が使用可能であり、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、2, 5-ジメチル-*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート類、等が好適に用いられが、これらに限定されるものではない。
- 20

- 25 また上記のポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤とラジカル発生剤に加えて、加硫促進剤として、フッ化ビニリデンの脱フッ酸

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

反応を促進するが、それ自身は付加しにくい性質の化合物を用いることもできる。このような加硫促進剤の例としては $R_4P^+X^-$ 、 $R_4N^+X^-$ で示される有機フォスフォニウム塩、第4級アンモニウム塩などが用いられる。

5      前記ポリマー電解質を架橋するその他の方法としては、電子線やガンマ線を照射して架橋構造を導入する手段が好適に用いられる。このときの放射線量としては $10 \sim 500 \text{ kGy}$ 程度が好適である。また、この放射線架橋の効果を増大するために、予め、ポリマー電解質の中に多官能性架橋剤を添加することも好適に用いられる。

10      正極2及び負極3は、鉄、ステンレス綱、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、小規模の場合には例えば $5 \sim 20 \mu\text{m}$ となるような集電基体2a、3aの例えば一面に、例えば厚さが $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の正極合剤層2b、負極合剤層3bを形成することにより得られる。

15      正極合剤層2b及び負極合剤層3bの形成方法の一例としては、上述したフッ化ビニリデン系共重合体を含む一般的なフッ化ビニリデン系共重合体と電解液を揮発性の有機溶媒に溶解した溶液、例えば100重量部に対し、粉末電極材料（正極または負極活物質及び必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）1～20重量部を分散させて得られた電極合剤スラリーを塗布乾燥する方法を上げることができる。

20      リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式 $LiMY_2$ （Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等の遷移金属の少なくとも一種：YはO、S等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）をはじめとする複合金属酸化物や $LiMn_2O_4$ などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。

25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



負極の活物質としては、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの、さらには椰子殻活性炭等の炭素質物質に加えて、金属酸化物系の  $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等、或いはこれらの複合金属酸化物等が用いられる。

このようにして得られた第1図に示す構造の積層シート状電池体は、必要に応じて、捲回し、折り返し等により更に積層して、容積当たりの電極面積を増大させ、さらには比較的簡単な容器に収容して取り出し電極を形成する等の処理により、例えば、角形、円筒型、コイン型、ペーパー型等の全体構造を有する非水系電池が形成される。

#### [実施例]

以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

なお、以下の例中に記載するフッ化ビニリデン重合体中の異種結合量は以下の方法によって測定したものである。

15 [異種結合量の測定] フッ化ビニリデン系重合体の $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルの回折ピークから異種結合量を求めた。

具体的には、フッ化ビニリデン系重合体試料約5mgを、ジメチルホルムアミド(DMF) 0.4mlとNMR測定溶媒である重水素ジメチルホルムアミド( $\text{DMF-d}_7$ ) 0.1mlとの混合溶媒に溶解し、室温で $^{19}\text{F}$ -NMRを測定する。

得られる $^{19}\text{F}$ -NMRには複数のピークが観測される。

これらのピークの内 $\text{CFCl}_2$ 基準で $-113.5\text{ ppm}$ と $-115.9\text{ ppm}$ のピークが異種結合に由来するピークと同定される。

異種結合量は次のようにして求めた。すなわち、 $-90\text{ ppm}$ から $-130\text{ ppm}$ 迄のピークの面積を求めその合計を $S_0$ とする。 $-113.5\text{ ppm}$ および $-115.9\text{ ppm}$ の各ピークの面積をそれぞれ $S_1$ 、 $S_2$

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

とし、異種結合量を次式により計算した。

$$\text{異種結合量} = \left[ \left\{ (S_1 + S_2) / 2 \right\} / S_0 \right] \times 100 \quad (\%)$$

(フッ化ビニリデン系共重合体の調製)

(重合体調製例－１)

- 5        内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 7 5 g、メ  
チルセルローズ 0. 4 2 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2. 9 g、フッ化ビニリデン 3 7 8 g 及び 6 フッ化プロピレン 4 2 g を  
仕込み、2 9℃で 1 0 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラ  
リーを脱水、水洗後、8 0℃で 2 0 時間乾燥して重合体粉末を得た。重  
10      合率は 8 9 重量%で、得られた重合体の固有粘度は 1. 7 d l / g であ  
った。<sup>19</sup>F-NMR 分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と 6  
フッ化プロピレン単量体の重量比は、9 3 : 7 であり、フッ化ビニリデ  
ン部分の異種結合（頭－頭または尾－尾結合）量は 3. 6 % であった。

(重合体調製例－２)

- 15        内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メ  
チルセルローズ 0. 4 0 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2. 8 g、フッ化ビニリデン 3 7 6 g、及び 3 フッ化塩化エチレン 4 g  
を仕込み、重合開始 2 時間後から 3 フッ化塩化エチレン 2 0 g を 1 g ず  
つ 3 0 分ごとに分割添加して、2 8℃で 1 6 時間懸濁重合を行った。重  
20      合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、8 0℃で 2 0 時間乾燥して  
重合体粉末を得た。重合率は 8 6 重量%で、得られた重合体の固有粘度  
は 1. 8 d l / g であった。<sup>19</sup>F-NMR 分析の結果、重合体中のフッ化  
ビニリデン単量体と 3 フッ化塩化エチレン単量体の重量比は、9 5 : 5  
であった。

- 25        (重合体調製例－３)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 7 5 g、メ

**THIS PAGE BLANK (USPTO;**

チルセルローズ 0.42 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 2.9 g、フッ化ビニリデン 365 g、6 フッ化プロピレン 30 g 及び 3 フッ化塩化エチレン 25 g を仕込み、29℃で11時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は90重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.8 dl/gであった。<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6 フッ化プロピレン単量体と3 フッ化塩化エチレン単量体の重量比は、90 : 5 : 5であった。

(重合体調製例-4)

10 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1140 g、メチルセルローズ 0.29 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 4.4 g、フッ化ビニリデン 326 g 及び6 フッ化プロピレン 52 g を仕込み、重合開始3時間後からフッ化ビニリデン 204 g を17 g ずつ25分ごとに分割添加して、29℃で11時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は90重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.7であった。<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6 フッ化プロピレン単量体の重量比は、93 : 7であった。

(重合体調製例-5)

20 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075 g、メチルセルローズ 0.21 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 2.9 g、フッ化ビニリデン 378 g 及び6 フッ化プロピレン 42 g を仕込み、29℃で6時間懸濁重合を行い、重合開始時の圧力から0.3 MPa の圧力降下後に40℃まで昇温しさらに重合を6時間行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は、84重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、93：7であり、フッ化ビニリデン部分の異種結合量は4.0%であった。

(重合体調製例-6)

- 5 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.21g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.9g、フッ化ビニリデン370g及び6フッ化プロピレン50gを仕込み、29℃で18時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は、89重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.9であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、91：9であった。
- 10

(重合体調製例-7)

- 15 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.21g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.1g、フッ化ビニリデン378g及び6フッ化プロピレン42gを仕込み、29℃で8時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は、88重量%で、得られた重合体の固有粘度は2.5であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR
- 20 分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、93：7であった。

(実施例1)

- 重合体調製例-1で得られたポリマー10gと、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g
- 25 (混合重量比で15：15：70)とを混合して溶液を作り、この溶液をキャストし、テトラヒドロフランを風乾することにより、エチレンカー

**THIS PAGE BLANK (USPTO;**



ボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た（得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された）。

5     ASTM D882に準じて、このゲル状膜から試験片を切り取り、  
試験長さ20mm、試験幅10mmでTOYO BALDWIN製  
TENSILON UTM-III-100を用いて引張速度100mm  
／minで引っ張り強度を測定したところ、2.54MPaの値が得ら  
れた。

（実施例2）

10     ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例  
1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約  
75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜  
を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確  
認された。

15     実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、2.  
01MPaの値が得られた。

（実施例3）

20     ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例  
1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約  
75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜  
を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確  
認された。

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、1.  
54MPaの値が得られた。

25     （比較例1）

ポリマーにKYNAR 2801（より詳細にはAtchem社製フ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

- フッ化ビニリデン／6フッ化プロピレン共重合体「K y n a r F L E X 2 8 0<sup>1</sup>」；フッ化ビニリデン単量体／6フッ化プロピレン単量体名目重量比：88／12、但し、発明者によるNMR分析に基づくポリマー中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比：90／10、固有粘度：1.2 dl／g）を用いた以外は、実施例
- 5 1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100  $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。
- 10 実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、0.76 MPaと弱いものであった。
- （実施例4）
- 露点が-70℃以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例-1で得られたポリマー10gとLiPF<sub>6</sub> 5gを、エチレンカーボネート、プロピレン
- 15 カーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g（混合重量比で15：15：70）と混合して、溶液を作り、この溶液をキャストし、テトラヒドロフランを風乾することにより厚さ約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。
- 20 このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液のしみ出しがなく、また手で引っ張ったところ、柔軟で延伸性のある強いものであった。このゲル状のポリマー電解質膜から50mm×50mmの試験片を切り取り秤量後、-18℃で2週間保存した後、室温に戻し膜表面を軽く拭いて膜表面の電解液を除去し秤量することにより、しみ出しによる重量減少率を
- 25 求め、電解液保持性を評価した。ここで重量減少率とは、（（保存前重量-保存後重量）／（保存前重量））×100であり、数値が小さいほ

**THIS PAGE BLANK (USE IL**

ど電解液保持性が経時的に安定であることを示す。重量減少率は0.38%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

(実施例5)

5       ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.11%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

(実施例6)

10       ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.49%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

15       (比較例2)

      ポリマーにKYNAR 2801 (フッ化ビニリデン単量体/6フッ化プロピレン単量体の重量比は88/12、固有粘度1.2 dl/g)を用いた以外は、実施例4と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状の固体電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量したところ使用  
20       したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

      このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液のしみ出しが見られ、また手で引っ張ったところ、実施例3及び4の物より強度が明らかに劣る物であった。また、実施例4と同様にして、電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は1.50%と大きく、電解液保持性の劣る  
25       ものであった。

(実施例7)

**THIS PAGE BLANK (USP)**

重合体調製例－３で得られたポリマー１０ｇをテトラヒドロフラン９０ｇに溶解させ、そこに架橋剤としてヘキサメチレンジアミン０．５ｇ、加速剤としてカーボンブラック０．５ｇを添加し、第一の溶液を調製した。

次にＬｉＰＦ<sub>６</sub> ４．５ｇをプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比１：１の混合溶液３０ｍｌ中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を混合して５０℃で１２時間よく攪拌した後、ガラス板上にキャストし、テトラヒドロフランを風乾することによりゲル状のポリマー電解質を得た。得られた厚さ約８０μｍのゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

実施例１と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、３．６１ＭＰａの値が得られた。

次に耐熱性テストとして、このゲル状膜をガラス瓶中に入れ密閉して、１００℃のオーブン中で１時間加温した後に取り出し室温まで冷却したが、加熱中に熔融せずに、冷却後もその形状を保持していた。

#### （実施例８）

露点が－７０℃以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例－１で得られたポリマー１０ｇとＬｉＰＦ<sub>６</sub> ５ｇを、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶液１００ｇ（混合重量比で１５：１５：７０）に溶解させ、第一の溶液を調製した。一方、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦ＃１３００、固有粘度１．３０ｄｌ／ｇ）７ｇをＬｉＣｏＯ<sub>２</sub> ８５ｇ、導電性カーボンブラック８ｇ、およびＮ－メチル－２－ピロリドン６０ｇとを混合し、得られたスラリーを厚さ１０μｍのアルミ箔上に塗布し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを蒸発除去して厚さ約１１０μｍの乾燥電極（正極）を得た。さらに、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦ＃９１００、固有粘度１．１０ｄｌ／

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



g) 10 gをピッチ系多孔質炭素材料90 gおよびN-メチル-2-ピロリドン90 gと混合し、得られたスラリーを厚さ10  $\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布し、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去して厚さ約105  $\mu\text{m}$ の乾燥電極（負極）を得た。

- 5 次に、第一の溶液を2等分して正極および負極の活物質上に別個に塗布し、風乾して低沸点のジメチルカーボネートを約60 g蒸発させ、正極・負極上にゲル状のポリマー電解質層を形成させた。このゲル層をコートした正極・負極を、ゲル層を内側にしてダブルロールラミネータを用いて積層し、電池ケースを含めて合計厚さが約0.7 mmのペーパー型電池を作製した。

- 10 このペーパー型電池を90°に折り曲げたまま、電流密度1.8 mA/cm<sup>2</sup>で電池電圧が4.2 Vとなるまで充電させた後、4.2 Vの定電位で保持し合計の充電時間が3.5時間を超えない定電流定電圧充電法による充電操作を行い、その後、電流密度1.8 mA/cm<sup>2</sup>で終止電圧2.5 Vまで放電させる定電流放電法による放電操作を行った。初回の充電容量は332 mAh/g（炭素材料）であり、放電容量は287 mAh/g（炭素材料）であった。さらに、充放電を繰り返し、サイクル20回目の放電容量は初回の97%であった。その間、漏液は観察されずにスムーズな充放電ができた。

- 20 （比較例3）

- ポリマーにKYNAR 2801（フッ化ビニリデン単量体/6フッ化プロピレン単量体の重量比は88/12、固有粘度1.2）を用いた以外は、実施例8と同様にして、ペーパー型電池を作製し、90°に折り曲げて実施例8と同様の充放電試験を試みたが、ゲル電解質層の破損が原因と見られる正負極の短絡が起り、充電ができなかった。

- 25 （実施例9）

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ポリマーに重合体調製例－４で得られたものを用いた以外は実施例１と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約７５重量％含む厚さ約１００μmのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例１と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
5 1. 68 MPaの値が得られた。

ポリマーに重合体調製例－４で得られたものを用いた以外は実施例４と同様にして、約８０μmのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例４と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出し  
10 による重量減少率は0. 53％と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

上記実施例は、ポリマー組成及び固有粘度から実施例１及び４と比較できるものである。モノマー一括チャージ重合で得た重合体調製例－１のポリマーを使用する方が、モノマー分割チャージ重合で得た重合体調製例－４のポリマーを使用するよりも、高強度、高電解液保持性である  
15 事がわかる。

#### (実施例１０)

ポリマーに重合体調製例－５で得られたものを用いた以外は実施例１と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約７５重量％含む厚さ約１００μmのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例１と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
20 2. 22 MPaの値が得られた。

ポリマーに重合体調製例－５で得られたものを用いた以外は実施例４と同様にして、約８０μmのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例  
25 ４と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出し

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

による重量減少率は0.13%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

上記実施例は、ポリマー組成及び固有粘度から実施例1及び4と比較できるものである。高い重合温度を経て得られた重合体調製例-5のポリマーを使用する方が、低い重合温度で得られた重合体調製例-1のポリマーを使用するよりも、高電解液保持性である事がわかる。これは、重合温度を高めることにより異種結合量が増加した結果として解釈出来る。

(実施例11)

10      ポリマーに重合体調製例-6で得られたものを用いた以外は実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
15      1.45MPaの値が得られた。

ポリマーに重合体調製例-6で得られたものを用いた以外は実施例4と同様にして、約80 $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.10%と小さく、電解液保持性に優れるもので  
20      あった。

(実施例12)

ポリマーに重合体調製例-7で得られたものを用いた以外は実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
25

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2. 76 MPaの値が得られた。

5      ポリマーに重合体調製例－7で得られたものを用いた以外は実施例4と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.07%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

    [産業上の利用可能性]

10      上記実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明によれば、高いフッ化ビニリデン含量と、高い固有粘度を有するフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液を多く含んだ状態で安定に存在し、且つこの状態で強度の優れたポリマー電解質が得られる。そして、このポリマー電解質を用いることにより、強度ならびに特性が安定し、且つ形状自由度の大なる非水系電池が得られる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 請 求 の 範 囲

1. フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、  
かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を  
5 3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上  
10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とから  
なるポリマー電解質。
2. 前記フッ化ビニリデンと共重合可能な少なくとも一種の単量体が、  
6フッ化プロピレン単量体と3フッ化塩化エチレン単量体の混合物であ  
10 る請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
3. 前記フッ化ビニリデン系共重合体が、単量体を一括仕込し、重合  
することにより得られたものである請求の範囲1に記載のポリマー電解  
質。
4. 前記フッ化ビニリデン系共重合体中のフッ化ビニリデン部分にお  
15 ける異種結合量が3%以上である請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
5. 非水系電解液を50重量%以上85重量%以下含むことを特徴と  
する請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
6. 該ポリマー電解質を構成するフッ化ビニリデン系共重合体が架橋  
されている請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
- 20 7. フッ化ビニリデン系共重合体がポリアミン類、ポリオール類およ  
び、不飽和結合を有する重合性架橋剤から選ばれた架橋剤と、ラジカル  
発生剤との存在下に架橋されてなる請求の範囲4に記載のポリマー電解  
質。
8. フッ化ビニリデン系共重合体が電子線またはガンマー線の照射に  
25 より架橋されてなる請求の範囲4に記載のポリマー電解質。
9. リチウムを吸蔵放出する正極材料からなる正極と、同じくリチウ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ムを吸蔵放出する負極材料または金属リチウムからなる負極との間に請求の範囲 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリマー電解質を有する非水系電池。

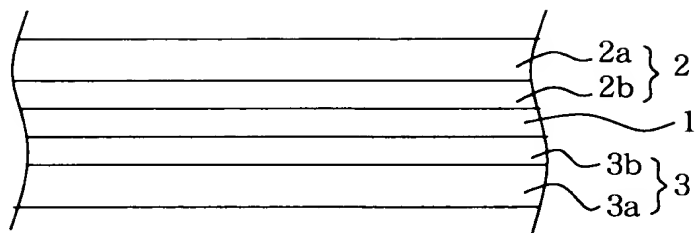
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 要 約 書

リチウムイオン電池等の非水系電池が、フッ化ビニリデン単量体を90重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を3重量%以上10重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質により形成される。該ポリマー電解質は、非水系電解液を多く含んだ状態で安定に保持し、且つ、この状態で優れた強度を示す

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

20 July 1999 (20.07.99)

International application No.

PCT/JP98/05848

Applicant's or agent's file reference

KFE0055WOJ

International filing date (day/month/year)

24 December 1998 (24.12.98)

Priority date (day/month/year)

26 December 1997 (26.12.97)

Applicant

KATSURAO, Takumi et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

25 June 1999 (25.06.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**IS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

WO 99/34372  
PCT/JP98/05848

COPY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

ENDO, Yukio  
Toko International Patent Office  
Hasegawa Building, 4th floor  
7-7, Toranomon 3-chome  
Minato-ku  
Tokyo 105-0001  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 08 July 1999 (08.07.99)		
Applicant's or agent's file reference KFE0055WOJ		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP98/05848	International filing date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)	Priority date (day/month/year) 26 December 1997 (26.12.97)
Applicant KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 July 1999 (08.07.99) under No. WO 99/34372

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01B 1/12, H01M 10/40, C08L 27/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/34372</p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05848</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月24日(24.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/366969 1997年12月26日(26.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 葛尾 巧(KATSURAO, Takumi)[JP/JP] 〒974-8232 福島県いわき市錦町原田154-1-B3-5 Fukushima, (JP)</p> <p>堀江勝雄(HORIE, Katsuo)[JP/JP] 〒974-0144 福島県いわき市勿来町大高松57 Fukushima, (JP)</p> <p>市川幸男(ICHIKAWA, Yukio)[JP/JP] 〒974-8211 福島県いわき市金山町月見台131-7 Fukushima, (JP)</p>		<p>永井愛作(NAGAI, Aisaku)[JP/JP] 〒974-8261 福島県いわき市植田町本町2-2-12 Fukushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 猿渡章雄(ENDO, Yukio) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目7番7号 長谷川ビル4階 東晃国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYMER ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS BATTERY CONTAINING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリマー電解質及びそれを用いた非水系電池</p> <p>(57) Abstract A nonaqueous battery, e.g, a lithium ion battery, containing a polymer electrolyte comprising: a vinylidene fluoride copolymer which comprises 90 to 97 wt.% vinylidene fluoride monomer units and 3 to 10 wt.% units of at least one monomer copolymerizable with vinylidene fluoride monomer and has an intrinsic viscosity of 1.5 to 10 dl/g; and a nonaqueous electrolytic solution. The polymer electrolyte stably holds the nonaqueous electrolytic solution in a large amount and has excellent strength in this state.</p> <div data-bbox="714 1260 1477 1512"> </div>		

リチウムイオン電池等の非水系電池が、フッ化ビニリデン単量体を90重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を3重量%以上10重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質により形成される。該ポリマー電解質は、非水系電解液を多く含んだ状態で安定に保持し、且つ、この状態で優れた強度を示す

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア	TR	トルコ
BJ	ベナン	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

## 明 細 書

ポリマー電解質及びそれを用いた非水系電池

## 5 [技術分野]

本発明は、非水系電池、特にリチウムイオン電池、を形成するに適したポリマー電解質及び該電解質を含む非水系電池に関する。

## [背景技術]

10 近年電子技術の発展はめざましく、各種の機器が小型軽量化されてきている。この電子機器の小型軽量化と相まって、その電源となる電池の小型軽量化の要望も非常に大きくなってきている。少ない容積及び重量でより大きなエネルギーを得ることが出来る電池として、リチウムを用いた非水系二次電池が、主として携帯電話やパーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダーなどの家庭で用いられる小型電子機器の電源として  
15 用いられてきた。このリチウム非水系二次電池の0.5mm程度の超薄型化などの形状自由度を高めることを目的に、ポリマー電解質電池の開発が活発に行われている。

電解液を含まないポリマー電解質は、イオン伝導率が低く電池の放電容量が小さくなるなど電池への応用に要求される特性を満たしがたい。  
20 これに対し、電解液を含んだポリマーゲル電解質は、イオン伝導率が高いことから注目されている。このようなポリマー電解質として、米国特許5296318号明細書に、8重量%以上25重量%以下の6フッ化プロピレンを共重合したフッ化ビニリデン系共重合体を用いたポリマー電解質が報告されている。また、前記共重合体により多くの電解液を含  
25 浸する技術として、米国特許5456000号明細書に、前記共重合体と可塑剤を混合後、可塑剤を抽出し、非水系電解液を含浸する技術が開

示されている。この技術によれば、非水系電解液を多く含浸することが可能であるが、非水系電解液を多く含浸した場合、ポリマー電解質の強度が低下し、超薄型化などの形状自由度が失われる問題点があった。また、この技術では、可塑剤抽出工程が必須であり、生産性に劣る問題がある。さらに、可塑剤を完全に抽出することは困難であり、ポリマー電解質中に残存した可塑剤が、それを用いて作製した電池の性能に悪影響を与えるという問題もあった。

形状自由度の高いポリマー電解質電池を得るためには、イオン伝導率を高めるために多くの電解液を含有することが出来、かつ強度の強いポリマーゲル電解質が必須である。しかしながら、ゲルの強度は多くの電解液を含有すると低下し、ゲル強度と電解液の含有量を両立することが出来ず、形状自由度の高いポリマー電解質電池を得るための適したポリマーゲル電解質は知られていなかった。

ゲルの強度を高めるためには、弾性率を高めることが重要と考えられる。ゲルの弾性率の支配因子に関しては、ポリマー濃度を高くすると高弾性率化すること（この場合、ポリマー電解質中の非水系電解液量が減るので実用的でない）以外は不明な点が多く、Rochas C. et al Carbohydrate Polymers 12, 255-266 (1990) では  $\kappa$ . carrageenans ゲルで、ポリマーの分子量を高めても弾性率が変わらない事が報告されている。このように、ゲル強度を上げる一般的指導原理としては、ポリマー濃度を高くすること以外知られていないのが実情である。したがって、実用的な、非水系電解液を多く含浸することができ、かつ強度が優れたポリマー電解質は知られていなかった。

更に多量の非水系電解液を含浸した場合には、これを安定に保持して、ポリマー電解質外に漏出することを防止する必要がある。もし非水系電



解液を安定に保持できずに漏液が多量に起るとすれば、周辺機器の損傷並びに電気的特性の悪化が避けられないからである。

[発明の開示]

本発明は、非水系電解液を多く含浸して安定に保持することができ、  
5 かつ強度が優れたポリマー電解質を提供し、更にこれを用いて形状自由度が大きな非水系電池を提供することを目的とする。

本発明者らの研究によれば、上述の目的達成のためには、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%  
10 以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とからなるポリマー電解質を用いることが極めて好ましいことが見出された。ここでいう固有粘度とは、ポリマーの分子量の目安として用いるものであり、ポリマー樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度をいう。  
15

[図面の簡単な説明]

第1図は、本発明のポリマー電解質を用いる非水系電池の基本的積層構造を示す厚さ方向断面図である。

[発明の実施の形態]

20 本発明のポリマー電解質は、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上10 dl/g以下、より好ましくは1.7~7 dl/gのフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液からなる。

25 リチウム非水系二次電池中で電解液を含有し、かつ電気化学的にも安定に存在するポリマーマトリックスとしては、例えばフッ化ビニリデン・

6 フッ化プロピレン系ないしはフッ化ビニリデン・3 フッ化塩化エチレン系の共重合体が好適に用いられる。フッ化ビニリデン以外の単量体量が3重量%未満であると、電解液の含有量を高くすることが出来ず、フッ化ビニリデン単量体量が80重量%未満では、多くの電解液を保持させた場合ポリマー電解質の液保持性が悪くなり、電解液がしみ出す現象が発現するために、フッ化ビニリデン単量体量は80重量%以上97重量%以下である必要がある。また80～97重量%のフッ化ビニリデンに加えて、6 フッ化プロピレンと、3 フッ化塩化エチレンとを合計量で3～20重量%含む三元共重合体も、好ましく用いられる。

フッ化ビニリデン系共重合体は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などの方法により製造可能であり、特に重合方法に制限はないが、ポリマー電解質の特性改善などを目的に、共重合単量体の添加方法、重合温度などを調節することが出来る。共重合単量体の添加方法としては、例えば、フッ化ビニリデンと6 フッ化プロピレンの共重合において、フッ化ビニリデンと6 フッ化プロピレンを一括で重合した方が、フッ化ビニリデンに6 フッ化プロピレンを分割チャージあるいは連続チャージするよりも、高強度、高保液性のポリマー電解質を与えるポリマーを得ることが出来、有利である。重合温度としては、比較的高い方が高保液性のポリマー電解質を与えるポリマーを得ることが出来、有利である。一般に25℃以上の温度が好適であり、例えば懸濁重合の場合、初期には25℃～50℃の温度が好適であるが後期には80℃程度まで昇温することも好ましい。また乳化重合の場合、初期から150℃程度で昇温することも可能である。

このような比較的高重合温度で得られた高保液性のフッ化ビニリデン系共重合体は、連続するフッ化ビニリデン重合ユニットからなるフッ化ビニリデン部分における異常ないし異種結合（頭－頭または尾－尾結合）

の増加より特徴付けられ、NMRにより確認される。このような異種結合量はフッ化ビニリデン部分の3%以上含まれることが好ましい。

5       なお、米国特許第5 2 9 6 3 1 8号明細書においては、8～25重量%の6フッ化プロピレンを含み比較的フッ化ビニリデン単量体含量を低下させたフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液含浸量を高くする技術が開示されているが、本発明においては、例えば93重量%とより高いフッ化ビニリデン含量においても、高い非水系電解液含浸量が得られ、且つ非水系電解液保持特性が顕著に改善されている（後述の実施例1、4等参照）。この効果は、理由は定かではないが、共重合体の固有粘度を1.5 dl/g以上と大きくした、すなわち、分子量を高くしたことによる効果と解される（後述の実施例、比較例参照）。  
10

      また、ポリマーの固有粘度が1.5 dl/g未満であると、電池として使用可能な高電解液含量領域では、ポリマー電解質の強度が弱く、薄型電池にして折り曲げた場合に正極と負極が短絡する現象が発現し、力学強度的観点からも使用しがたいものである。ポリマーの固有粘度が高い方が強度の強いポリマー電解質が得られる傾向にあるが、ある程度以上の固有粘度で強度は飽和傾向にあり、また固有粘度が10 dl/gを越えると揮発性溶媒に対して濃厚溶液にできないという、ポリマー電解質作製上の生産性の問題が生じる。  
15

20       すなわち、フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な一種または複数種からなる単量体を3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体はゲル膜の作製が容易な上、例えばポリマーの300重量%以上という多量の電解液を保持したゲル状態（ゲル中の電解液量75重量%）でも、液保持性が良くかつ強い膜強度を示すので、ポリマー電解質を有する非水系  
25

電池に好適に用いることができる。本発明のポリマー電解質は通常 50 重量%から 85 重量%の多量の電解液を保持した状態で使用可能なものである。

5       ポリマー電解質中のリチウムイオン導電率は、電解液量が増えるほど高くなる傾向があり、例えば前記米国特許 5 2 9 6 3 1 8 号明細書中の記載を例に挙げれば、ゲル中の電解液量が 20 重量%から 70 重量%、実質的には 40 重量%から 60 重量%の範囲においては  $10^{-5} \text{ S/cm}$  から  $10^{-3} \text{ S/cm}$  を示すことが明らかにされている。したがって電解液量がポリマー電解質中の 50 重量%から 85 重量%というより高い電解液  
10       含浸量が得られる本発明のポリマー電解質のゲルは、実電池材料として十分に機能するイオン導電率が保証される。特に本発明では実施例に示すように 75 重量%もの電解液量を安定に保持した上に、十分なゲル強度を実現できるという利点がある。

      フッ化ビニリデン単量体と共重合可能な単量体としては、例えばエチ  
15       レン、プロピレン、等の炭化水素系単量体、フッ化ビニル、3 フッ化エチレン、3 フッ化塩化エチレン、4 フッ化エチレン、6 フッ化プロピレン、フルオロアルキルビニルエーテル、等の含フッ素単量体、マレイン酸モノメチル、シトラコン酸モノメチル、等のカルボキシル基含有単量体、またはアリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエステル、  
20       等のエポキシ基含有ビニル単量体、が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。但し、上述したように、中でも 6 フッ化プロピレンや 3 フッ化塩化エチレンを含むフッ化ビニリデン系共重合体が好ましく用いられる。

      上記フッ化ビニリデン系共重合体マトリックスとともに本発明のゲル  
25       状ポリマー電解質を形成する非水系電解液としては、例えばリチウム塩などの電解質を、非水系溶媒（有機溶媒） 100 重量部に対し、5～30

重量部の割合で溶解させたものを用いることができる。

ここで電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、等がある。また、  
5 電解質の有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、及びこれらの混合溶媒などが用いられるが、必ずしもこれらに限定されるもの  
10 ではない。

本発明のポリマー電解質は、上記フッ化ビニリデン系共重合体樹脂（あるいは他の樹脂との混合物）と、非水電解液とから、例えば以下のようにして形成される。まず、前記のように電解質を有機溶媒に溶解して非水電解液を形成する。次にフッ化ビニリデン系樹脂を、揮発性の有機溶媒に溶解した溶液を調製し、別記非水電解液と混合する。更に前記揮発性の有機溶媒を揮発させる工程を経てフィルム状のポリマー電解質を得る。このとき用いる揮発性の有機溶媒としては、比較的低い温度で高い蒸気圧を有し、揮発しやすく且つフッ化ビニリデン系共重合体をよく溶解するものが好ましい。テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、  
15 アセトン、メチルエチルケトン、1, 3-ジオキソラン、シクロヘキサノン、等が用いられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。  
20

また、電解質を溶解する有機溶媒としてよく用いられるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどはそれ自身  
25 自身がフッ化ビニリデン系共重合体の溶媒として用いることが可能であるので、揮発性の有機溶媒を用いることなくポリマー電解質を構成するこ

とが可能である。この場合は、予めフッ化ビニリデン系共重合体を有機溶媒で溶解した溶液の中に電解質を加えて更に溶解することも可能であるし、フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を同時に有機溶媒で溶解することも可能である。フッ化ビニリデン系共重合体と電解質を溶解させた溶液を室温に冷やしてゲル化させフィルム状のポリマー電解質からなる膜構造物を得る。

本発明のポリマー電解質を使用した非水系電池の基本構造は、第1図に断面図を示すように、一般的にはシート状に形成されたポリマー電解質1を一对の正極2（2a：集電基体、2b：正極合剤層）および負極3（3a：集電基体、3b：負極合剤層）間に挟持された形態で配置することにより得られる。

リチウムイオン電池としての構成を例にとった場合、シート状ポリマー電解質1は、厚さ2～1000 $\mu$ m、特に10～200 $\mu$ m程度であることが好ましく、フッ化ビニリデン系共重合体100重量部に対して、10～1000重量部、特に100～500重量部の割合で非水電解液を含浸させたものが好ましく用いられる。

更に耐熱性を向上するために上記ポリマー電解質を架橋することが可能である。化学的に架橋する手段としては、フッ化ビニリデン系と他の単量体を共重合して得られたフッ素ゴムの加硫法が好適に用いられる。即ち、より具体的にはポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤と、ラジカル発生剤を添加して行うことが可能である。

ポリアミン類としては、ジブチルアミン、ピペリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N，N′-ジシンナミリデン-1，6-ヘキサジアミン、4，4′-ビス（アミノシクロヘキシル）メタカルバメート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

ポリオール類としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 多官能架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチルグリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、2-ヒドロキシ1, 3-ジメタクリロキシプロパン、ビスフェノール系ジメタクリレート、ビスフェノール系ジアクリレート、環状脂肪族ジアクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリルホルマール、トリアクリルイソシアヌネート、トリアリルシアヌネート、脂肪族トリアクリレート、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、脂肪族テトラアクリレート、等が好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。
- 10
- 15

- ラジカル発生剤としては、各種の有機過酸化物が使用可能であり、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、2, 5-ジメチル-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシケタール類、ジ-*n*-ブチルパーオキシジカーボネート類、等が好適に用いられが、これらに限定されるものではない。
- 20

- 25 また上記のポリアミン類や、ポリオール類や、多官能性架橋剤とラジカル発生剤に加えて、加硫促進剤として、フッ化ビニリデンの脱フッ酸

反応を促進するが、それ自身は付加しにくい性質の化合物を用いることもできる。このような加硫促進剤の例としては $R_4P^+X^-$ 、 $R_4N^+X^-$ で示される有機フォスフォニウム塩、第4級アンモニウム塩などが用いられる。

5 前記ポリマー電解質を架橋するその他の方法としては、電子線やガンマ線を照射して架橋構造を導入する手段が好適に用いられる。このときの放射線量としては10～500 kGy程度が好適である。また、この放射線架橋の効果を増大するために、予め、ポリマー電解質の中に多官能性架橋剤を添加することも好適に用いられる。

10 正極2及び負極3は、鉄、ステンレス綱、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等からなり、厚さが5～100  $\mu m$ 、小規模の場合には例えば5～20  $\mu m$ となるような集電基体2a、3aの例えば一面に、例えば厚さが10～1000  $\mu m$ の正極合剤層2b、負極合剤層3bを形成することにより得られる。

15 正極合剤層2b及び負極合剤層3bの形成方法の一例としては、上述したフッ化ビニリデン系共重合体を含む一般的なフッ化ビニリデン系共重合体と電解液を揮発性の有機溶媒に溶解した溶液、例えば100重量部に対し、粉末電極材料（正極または負極活物質及び必要に応じて加えられる導電助剤、その他の助剤）1～20重量部を分散させて得られた電極合剤スラリーを塗布乾燥する方法を上げることができる。

20 リチウムイオン二次電池用の活物質としては、正極の場合は、一般式 $LiMY_2$ （Mは、Co、Ni、Fe、Mn、Cr、V等の遷移金属の少なくとも一種：YはO、S等のカルコゲン元素）で表わされる複合金属カルコゲン化合物、特に $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）をはじめとする複合金属酸化物や $LiMn_2O_4$ などのスピネル構造をとる複合金属酸化物が好ましい。

25



負極の活物質としては、黒鉛、活性炭、あるいはフェノール樹脂やピッチ等を焼成炭化したもの、さらには椰子殻活性炭等の炭素質物質に加えて、金属酸化物系の  $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等、或いはこれらの複合金属酸化物等が用いられる。

このようにして得られた第1図に示す構造の積層シート状電池体は、必要に応じて、捲回し、折り返し等により更に積層して、容積当たりの電極面積を増大させ、さらには比較的簡単な容器に収容して取り出し電極を形成する等の処理により、例えば、角形、円筒型、コイン型、ペーパー型等の全体構造を有する非水系電池が形成される。

#### [実施例]

以下、実施例および比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

なお、以下の例中に記載するフッ化ビニリデン重合体中の異種結合量は以下の方法によって測定したものである。

[異種結合量の測定] フッ化ビニリデン系重合体の $^{19}\text{F}$ -NMRスペクトルの回折ピークから異種結合量を求めた。

具体的には、フッ化ビニリデン系重合体試料約5mgを、ジメチルホルムアミド(DMF) 0.4mlとNMR測定溶媒である重水素ジメチルホルムアミド( $\text{DMF-d}_7$ ) 0.1mlとの混合溶媒に溶解し、室温で $^{19}\text{F}$ -NMRを測定する。

得られる $^{19}\text{F}$ -NMRには複数のピークが観測される。

これらのピークの内 $\text{CFCl}$ 基準で $-113.5\text{ ppm}$ と $-115.9\text{ ppm}$ のピークが異種結合に由来するピークと同定される。

異種結合量は次のようにして求めた。すなわち、 $-90\text{ ppm}$ から $-130\text{ ppm}$ 迄のピークの面積を求めその合計を $S_0$ とする。 $-113.5\text{ ppm}$ および $-115.9\text{ ppm}$ の各ピークの面積をそれぞれ $S_1$ 、 $S_2$

とし、異種結合量を次式により計算した。

$$\text{異種結合量} = [ \{ (S_1 + S_2) / 2 \} / S_0 ] \times 100 \quad (\%)$$

(フッ化ビニリデン系共重合体の調製)

(重合体調製例－１)

- 5        内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 7 5 g、メ  
チルセルロース 0. 4 2 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2. 9 g、フッ化ビニリデン 3 7 8 g 及び 6 フッ化プロピレン 4 2 g を  
仕込み、2 9 °C で 1 0 時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラ  
リーを脱水、水洗後、8 0 °C で 2 0 時間乾燥して重合体粉末を得た。重  
10      合率は 8 9 重量% で、得られた重合体の固有粘度は 1. 7 d l / g であ  
った。<sup>19</sup>F-NMR 分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と 6  
フッ化プロピレン単量体の重量比は、9 3 : 7 であり、フッ化ビニリデ  
ン部分の異種結合（頭－頭または尾－尾結合）量は 3. 6 % であった。

(重合体調製例－２)

- 15        内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 3 6 g、メ  
チルセルロース 0. 4 0 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2. 8 g、フッ化ビニリデン 3 7 6 g、及び 3 フッ化塩化エチレン 4 g  
を仕込み、重合開始 2 時間後から 3 フッ化塩化エチレン 2 0 g を 1 g ず  
つ 3 0 分ごとに分割添加して、2 8 °C で 1 6 時間懸濁重合を行った。重  
20      合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、8 0 °C で 2 0 時間乾燥して  
重合体粉末を得た。重合率は 8 6 重量% で、得られた重合体の固有粘度  
は 1. 8 d l / g であった。<sup>19</sup>F-NMR 分析の結果、重合体中のフッ化  
ビニリデン単量体と 3 フッ化塩化エチレン単量体の重量比は、9 5 : 5  
であった。

- 25        (重合体調製例－３)

内容量 2 リットルのオートクレーブに、イオン交換水 1 0 7 5 g、メ

チルセルロース 0.42 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2.9 g、フッ化ビニリデン 365 g、6 フッ化プロピレン 30 g 及び  
3 フッ化塩化エチレン 25 g を仕込み、29℃で11時間懸濁重合を行  
った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間  
5 乾燥して重合体粉末を得た。重合率は90重量%で、得られた重合体の  
固有粘度は1.8 dl/gであった。<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、重合体中  
のフッ化ビニリデン単量体と6 フッ化プロピレン単量体と3 フッ化塩化  
エチレン単量体の重量比は、90 : 5 : 5であった。

(重合体調製例-4)

10 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1140 g、メ  
チルセルロース 0.29 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
4.4 g、フッ化ビニリデン 326 g 及び6 フッ化プロピレン 52 g を  
仕込み、重合開始3時間後からフッ化ビニリデン 204 g を17 gずつ  
25分ごとに分割添加して、29℃で11時間懸濁重合を行った。重合  
15 完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後、80℃で20時間乾燥して重  
合体粉末を得た。重合率は90重量%で、得られた重合体の固有粘度は  
1.7であった。<sup>19</sup>F-NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン  
単量体と6 フッ化プロピレン単量体の重量比は、93 : 7であった。

(重合体調製例-5)

20 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075 g、メ  
チルセルロース 0.21 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート  
2.9 g、フッ化ビニリデン 378 g 及び6 フッ化プロピレン 42 g を  
仕込み、29℃で6時間懸濁重合を行い、重合開始時の圧力から0.3 MPa  
の圧力降下後に40℃まで昇温しさらに重合を6時間行った。重合完了  
25 後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉  
末を得た。重合率は、84重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.

7であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、93 : 7であり、フッ化ビニリデン部分の異種結合量は4.0%であった。

(重合体調製例-6)

5 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.21g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.9g、フッ化ビニリデン370g及び6フッ化プロピレン50gを仕込み、29℃で18時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率  
10 は、89重量%で、得られた重合体の固有粘度は1.9であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、91 : 9であった。

(重合体調製例-7)

15 内容量2リットルのオートクレーブに、イオン交換水1075g、メチルセルロース0.21g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.1g、フッ化ビニリデン378g及び6フッ化プロピレン42gを仕込み、29℃で8時間懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水、水洗後80℃で20時間乾燥して重合体粉末を得た。重合率は、88重量%で、得られた重合体の固有粘度は2.5であった。 $^{19}\text{F}$ -NMR  
20 分析の結果、重合体中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量比は、93 : 7であった。

(実施例1)

25 重合体調製例-1で得られたポリマー10gと、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g(混合重量比で15 : 15 : 70)とを混合して溶液を作り、この溶液をキャストし、テトラヒドロフランを風乾することにより、エチレンカー

ボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100  $\mu$ mのゲル状膜を得た（得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された）。

ASTM D882に準じて、このゲル状膜から試験片を切り取り、  
5 試験長さ20mm、試験幅10mmでTOYO BALDWIN製  
TENSILON UTM-III-100を用いて引張速度100mm  
/minで引っ張り強度を測定したところ、2.54MPaの値が得られた。

（実施例2）

10 ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例  
1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約  
75重量%含む厚さ約100  $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜  
を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確  
認された。

15 実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、2.  
01MPaの値が得られた。

（実施例3）

20 ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例  
1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約  
75重量%含む厚さ約100  $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜  
を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確  
認された。

実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、1.  
54MPaの値が得られた。

25 （比較例1）

ポリマーにKYNAR 2801（より詳細にはAtchem社製フ

ッ化ビニリデン／6フッ化プロピレン共重合体「K y n a r  
F L E X 2 8 0<sup>1</sup>」；フッ化ビニリデン単量体／6フッ化プロピレン単量  
体名目重量比：88／12、但し、発明者によるNMR分析に基づくポ  
リマー中のフッ化ビニリデン単量体と6フッ化プロピレン単量体の重量  
5 比：90／10、固有粘度：1.2 dl／g）を用いた以外は、実施例  
1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約  
75重量％含む厚さ約100  $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜  
を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確  
認された。

10 実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、0.  
76 MPaと弱いものであった。

（実施例4）

露点が-70℃以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例-1で得られた  
ポリマー10gとLiPF<sub>6</sub> 5gを、エチレンカーボネート、プロピレン  
15 カーボネート、テトラヒドロフランの混合溶液100g（混合重量比で  
15：15：70）と混合して、溶液を作り、この溶液をキャストし、  
テトラヒドロフランを風乾することにより厚さ約80  $\mu$ mのゲル状のポ  
リマー電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量した  
ところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

20 このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液のしみ出しがなく、また手  
で引っ張ったところ、柔軟で延伸性のある強いものであった。このゲル  
状のポリマー電解質膜から50mm×50mmの試験片を切り取り秤量  
後、-18℃で2週間保存した後、室温に戻し膜表面を軽く拭いて膜表  
面の電解液を除去し秤量することにより、しみ出しによる重量減少率を  
25 求め、電解液保持性を評価した。ここで重量減少率とは、（（保存前重  
量-保存後重量）／（保存前重量））×100であり、数値が小さいほ

ど電解液保持性が経時的に安定であることを示す。重量減少率は0.38%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

(実施例5)

5 ポリマーに重合体調製例-2で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.11%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

(実施例6)

10 ポリマーに重合体調製例-3で得られたものを用いた以外は、実施例1と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.49%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

15 (比較例2)

ポリマーにKYNAR 2801 (フッ化ビニリデン単量体/6フッ化プロピレン単量体の重量比は88/12、固有粘度1.2 dl/g)を用いた以外は、実施例4と同様にして、約80  $\mu$ mのゲル状の固体電解質膜を得た。得られたゲル状のポリマー電解質膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

20 このゲル状のポリマー電解質膜は、電解液のしみ出しが見られ、また手で引っ張ったところ、実施例3及び4の物より強度が明らかに劣る物であった。また、実施例4と同様にして、電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は1.50%と大きく、電解液保持性の劣るものであった。

(実施例7)

重合体調製例－３で得られたポリマー１０ｇをテトラヒドロフラン９０ｇに溶解させ、そこに架橋剤としてヘキサメチレンジアミン０．５ｇ、加速剤としてカーボンブラック０．５ｇを添加し、第一の溶液を調製した。次にＬｉＰＦ<sub>6</sub> ４．５ｇをプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比１：１の混合溶液３０ｍｌ中に溶解させた第二の溶液を調製した。この第一の溶液と第二の溶液を混合して５０℃で１２時間よく攪拌した後、ガラス板上にキャストし、テトラヒドロフランを風乾することによりゲル状のポリマー電解質を得た。得られた厚さ約８０μｍのゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。

実施例１と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、３．６１ＭＰａの値が得られた。

次に耐熱性テストとして、このゲル状膜をガラス瓶中に入れ密閉して、１００℃のオーブン中で１時間加温した後に取り出し室温まで冷却したが、加熱中に熔融せずに、冷却後もその形状を保持していた。

（実施例８）

露点が－７０℃以下の窒素雰囲気下で、重合体調製例－１で得られたポリマー１０ｇとＬｉＰＦ<sub>6</sub> ５ｇを、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶液１００ｇ（混合重量比で１５：１５：７０）に溶解させ、第一の溶液を調製した。一方、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦ＃１３００、固有粘度１．３０ｄｌ／ｇ）７ｇをＬｉＣoO<sub>2</sub> ８５ｇ、導電性カーボンブラック８ｇ、およびＮ－メチル－２－ピロリドン６０ｇとを混合し、得られたスラリーを厚さ１０μｍのアルミ箔上に塗布し、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを蒸発除去して厚さ約１１０μｍの乾燥電極（正極）を得た。さらに、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦ＃９１００、固有粘度１．１０ｄｌ／



g) 10 gをピッチ系多孔質炭素材料 90 gおよびN-メチル-2-ピロリドン 90 gと混合し、得られたスラリーを厚さ 10  $\mu$ mの銅箔上に塗布し、N-メチル-2-ピロリドンを蒸発除去して厚さ約 105  $\mu$ mの乾燥電極（負極）を得た。

- 5       次に、第一の溶液を2等分して正極および負極の活物質上に別個に塗布し、風乾して低沸点のジメチルカーボネートを約 60 g蒸発させ、正極・負極上にゲル状のポリマー電解質層を形成させた。このゲル層をコートした正極・負極を、ゲル層を内側にしてダブルロールラミネータを用いて積層し、電池ケースを含めて合計厚さが約 0.7 mmのペーパー型電池を作製した。

- 10       このペーパー型電池を 90° に折り曲げたまま、電流密度 1.8 mA/cm<sup>2</sup> で電池電圧が 4.2 Vとなるまで充電させた後、4.2 Vの定電位で保持し合計の充電時間が 3.5 時間を超えない定電流定電圧充電法による充電操作を行い、その後、電流密度 1.8 mA/cm<sup>2</sup> で終止電圧 2.5 Vまで放電させる定電流放電法による放電操作を行った。初回の充電容量は 332 mAh/g（炭素材料）であり、放電容量は 287 mAh/g（炭素材料）であった。さらに、充放電を繰り返し、サイクル 20 回目の放電容量は初回の 97%であった。その間、漏液は観察されずにスムーズな充放電ができた。

- 20       （比較例 3）

- ポリマーに KYNAR 2801（フッ化ビニリデン単量体/6フッ化プロピレン単量体の重量比は 88/12、固有粘度 1.2）を用いた以外は、実施例 8と同様にして、ペーパー型電池を作製し、90° に折り曲げて実施例 8と同様の充放電試験を試みたが、ゲル電解質層の破損が原因と見られる正負極の短絡が起り、充電ができなかった。

- 25       （実施例 9）

ポリマーに重合体調製例－４で得られたものを用いた以外は実施例 1  
と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約 75  
重量％含む厚さ約 100  $\mu\text{m}$  のゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤  
量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認さ  
れた。実施例 1 と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
1.68 MPa の値が得られた。

ポリマーに重合体調製例－４で得られたものを用いた以外は実施例 4  
と同様にして、約 80  $\mu\text{m}$  のゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例  
4 と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出し  
による重量減少率は 0.53 % と小さく、電解液保持性に優れるもので  
あった。

上記実施例は、ポリマー組成及び固有粘度から実施例 1 及び 4 と比較  
できるものである。モノマー一括チャージ重合で得た重合体調製例－1  
のポリマーを使用する方が、モノマー分割チャージ重合で得た重合体調  
製例－4 のポリマーを使用するよりも、高強度、高電解液保持性である  
事がわかる。

(実施例 10)

ポリマーに重合体調製例－５で得られたものを用いた以外は実施例 1  
と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約 75  
重量％含む厚さ約 100  $\mu\text{m}$  のゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤  
量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認さ  
れた。実施例 1 と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
2.22 MPa の値が得られた。

ポリマーに重合体調製例－５で得られたものを用いた以外は実施例 4  
と同様にして、約 80  $\mu\text{m}$  のゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例  
4 と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出し

による重量減少率は0.13%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

上記実施例は、ポリマー組成及び固有粘度から実施例1及び4と比較できるものである。高い重合温度を経て得られた重合体調製例-5のポリマーを使用する方が、低い重合温度で得られた重合体調製例-1のポリマーを使用するよりも、高電解液保持性である事がわかる。これは、重合温度を高めることにより異種結合量が増加した結果として解釈出来る。

(実施例11)

10      ポリマーに重合体調製例-6で得られたものを用いた以外は実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、  
15      1.45MPaの値が得られた。

20      ポリマーに重合体調製例-6で得られたものを用いた以外は実施例4と同様にして、約80 $\mu$ mのゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例4と同様にして、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は0.10%と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

(実施例12)

25      ポリマーに重合体調製例-7で得られたものを用いた以外は実施例1と同様にして、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを約75重量%含む厚さ約100 $\mu$ mのゲル状膜を得た。得られたゲル状膜を秤量したところ使用したテトラヒドロフランに見合った重量減少が確認された。実施例1と同様にこのゲル状膜の引っ張り強度を測定したところ、

2. 76 MPa の値が得られた。

5      ポリマーに重合体調製例－7 で得られたものを用いた以外は実施例 4 と同様に、約 80  $\mu$ m のゲル状のポリマー電解質膜を得た。実施例 4 と同様に、このゲル膜の電解液保持性を調べたところ、しみ出しによる重量減少率は 0.07 % と小さく、電解液保持性に優れるものであった。

    [産業上の利用可能性]

10      上記実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明によれば、高いフッ化ビニリデン含量と、高い固有粘度を有するフッ化ビニリデン共重合体を用いることにより非水系電解液を多く含んだ状態で安定に存在し、且つこの状態で強度の優れたポリマー電解質が得られる。そして、このポリマー電解質を用いることにより、強度ならびに特性が安定し、且つ形状自由度の大なる非水系電池が得られる。

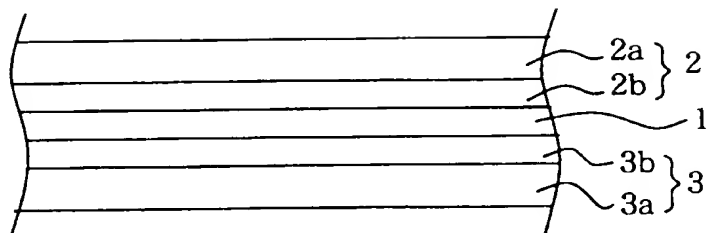
## 請 求 の 範 囲

1. フッ化ビニリデン単量体を80重量%以上97重量%以下含み、  
かつフッ化ビニリデン単量体と共重合可能な少なくとも一種の単量体を  
5 3重量%以上20重量%以下含み、かつ固有粘度が1.5 dl/g以上  
10 dl/g以下のフッ化ビニリデン系共重合体と非水系電解液とから  
なるポリマー電解質。
2. 前記フッ化ビニリデンと共重合可能な少なくとも一種の単量体が、  
6フッ化プロピレン単量体と3フッ化塩化エチレン単量体の混合物であ  
10 る請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
3. 前記フッ化ビニリデン系共重合体が、単量体を一括仕込し、重合  
することにより得られたものである請求の範囲1に記載のポリマー電解  
質。
4. 前記フッ化ビニリデン系共重合体中のフッ化ビニリデン部分にお  
15 ける異種結合量が3%以上である請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
5. 非水系電解液を50重量%以上85重量%以下含むことを特徴と  
する請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
6. 該ポリマー電解質を構成するフッ化ビニリデン系共重合体が架橋  
されている請求の範囲1に記載のポリマー電解質。
- 20 7. フッ化ビニリデン系共重合体がポリアミン類、ポリオール類およ  
び、不飽和結合を有する重合性架橋剤から選ばれた架橋剤と、ラジカル  
発生剤との存在下に架橋されてなる請求の範囲4に記載のポリマー電解  
質。
8. フッ化ビニリデン系共重合体が電子線またはガンマ線の照射に  
25 より架橋されてなる請求の範囲4に記載のポリマー電解質。
9. リチウムを吸蔵放出する正極材料からなる正極と、同じくリチウ

ムを吸蔵放出する負極材料または金属リチウムからなる負極との間に請求の範囲 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリマー電解質を有する非水系電池。

1/1

第 1 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05848

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01B1/12, H01M10/40, C08L27/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01B1/12, H01M10/40, C08L27/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 09-289023, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 4 November, 1997 (04. 11. 97), Claims ; Par. Nos. [0017], [0030] (Family: none)	1, 9 2-8
A	JP, 09-306462, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28. 11. 97), Claims ; Par. No. [0014] (Family: none)	1-9
A	JP, 06-318454, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 November, 1994 (15. 11. 94), Claims ; Par. Nos. [0002], [0006], [0007] (Family: none)	1-9
A	JP, 07-296815, A (Sony Corp.), 10 November, 1995 (10. 11. 95), Claims ; Par. Nos. [0019], [0027], [0033] to [0035] (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 March, 1999 (30. 03. 99)Date of mailing of the international search report  
13 April, 1999 (13. 04. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanes Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**